

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-016908

(43)Date of publication of application : 24.01.1991

(51)Int.Cl. C01B 31/08
B01J 20/20
C02F 1/28

(1)Application number : 01-153145

(71)Applicant : TAKEDA CHEM IND LTD

(2)Date of filing : 15.06.1989

(72)Inventor : SUZUKI MASAYUKI
MATSUMOTO MASAMORI
FUKUI TERUO

(4) ACTIVE CARBON FOR HIGHLY TREATING CLEAN WATER

(7)Abstract:

URPOSE: To improve properties for adsorbing fumin by blending a carbonaceous raw material with a Ca compound at a specific ratio and subjecting the carbon raw material to carbonization and activation treatment. CONSTITUTION: 100 pts.wt. carbonaceous raw material such as lignite, charcoal or petroleum pitch is blended with 0.2-1.5 pts.wt. (expressed in terms of Ca) at least one kind of Ca compound such as $\text{Ca}(\text{OH})_2$ or CaCO_3 . Then the carbon raw material is formed and pulverized to form granules, which are then carbonized at 200-700°C using a rotating furnace, etc. The carbonized material is successively subjected to activation treatment at 800-200°C for 5-200hr using an activating gas such as steam or carbon dioxide gas to provide the active carbon for highly treating clean water having pore structure and surface characteristics suitable for adsorption of fumin.

LEGAL STATUS

Date of request for examination]

Date of sending the examiner's decision of rejection]

Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application converted
to registration]

Date of final disposal for application]

Patent number]

Date of registration]

Number of appeal against examiner's decision of
rejection]Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-16908

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)1月24日

C 01 B 31/06
B 01 J 20/20
C 02 F 1/28

Z 6345-4G
B 6939-4G
D 8818-4D

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 浄水の高圧処理用活性炭

⑯ 特 願 平1-153145

⑰ 出 願 平1(1989)6月15日

⑱ 発 明 者 鈴木 正之 京都府相楽郡木津町相楽川の尻27番地の23
⑲ 発 明 者 松本 全司 大阪府和泉市鶴山台1丁目5番9号
⑲ 発 明 者 福井 輝男 奈良県奈良市秋篠町969番地の12
⑳ 出 願 人 武田薬品工業株式会社 大阪府大阪市中央区道修町2丁目3番6号
㉑ 代 理 人 弁理士 野河 信太郎

5月 新日 審

1. 発明の名称

浄水の高圧処理用活性炭

2. 特許請求の範囲

1. 炭素質原料 100重量部にカルシウム化合物の少なくとも1つを0.2~1.5重量部(カルシウム換算値)の割合で混合して、炭化・脱灰処理してなる浄水の高圧処理用活性炭。

3. 発明の詳細な説明

(イ) 産業上の利用分野

この発明は浄水の高圧処理用活性炭に関する。さらに詳しくは、浄水の原水に含まれるフミン質で代表されるごとき有機物質の吸着に好適な活性炭に関する。

(ロ) 従来の技術及び課題

水道原水に含まれるフミン質で代表される有機物質(以下、フミン質等という)は、異臭味の要因となるばかりでなく消毒のために添加される殺菌剤との反応によって、発色性の現象のあるトリハロメタンを生成するものであって、浄水の過

度でこれを有効に吸着除去できる活性炭が求められている。

一方活性炭は、その吸着能力が単に細孔総容積のみならず吸着物質の分子の大きさと活性炭細孔径の大きさにも左右されるため、上記目的に用いる活性炭としては、大きい細孔径を有するよう細孔分布が調節されたものが望まれる。このようなものとしては特開昭54-78805号公報に記載のものがある。これはアルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属等の単体、酸化物、塩化物もしくは塩の1種又は2種以上を、炭素質材料に対し金属として0.001~1重量部を添加して炭化することにより、活性炭の特定値(トラジショナル値:細孔50~1000Å)の一部または全域の細孔容積を増大させるよう調節された活性炭である。ところが本発明者の知見によれば、浄水の処理において上記細孔径が調節された従来の活性炭、ことにコバルト、鉄、ニッケル等の遷移金属を用いて得られた活性炭(同公報の実施例に相当のもの)を用いても、フミン質等の除去に効果的ではなかった。

一方本願出願人は、先に、炭素質原料にカリウム化合物及びナトリウム化合物のいずれか一方または双方（第1成分）及びカルシウム化合物（第2成分）を特定量添加して賦活することにより、細孔直径が大きくきれかつ種々の細孔分布を有するよう調整された活性炭の製造方法を提案している（特公昭59-58724号公報）。しかし、この方法により得られた活性炭も浄水の処理におけるフミン質等の除去にはやはり有効なものではなかった。

上記のことからフミン質等を有効に吸着除去できる活性炭が求められていた。

この発明の発明者は、種々研究した結果、炭素質原料にカルシウム化合物の少なくとも1つを混合して成型、炭化をおこない、ガス賦活することによって、フミン質の吸着に優れた新活性炭を製造できることを見出し、この発明を完成した。
（ハ）課題を解決するための手段及び作用

かくしてこの発明によれば、炭素質原料 100重量部にカルシウム化合物の少なくとも1つを0.2～1.5重量部（カルシウム換算値）の割合で混合

して炭化・低圧処理してなる浄水の高効率用活性炭が提供される。

炭素質原料としては、従来活性炭の原料として用いられているものであればいかなるものでもよく、例えば、瀝青炭、亜炭、褐炭、無煙炭、木炭、椰子殻炭、石油コークス、アスファルトなどがあげられるが、なかでも瀝青炭が好ましく用いられる。

この発明に用いられるカルシウム化合物としては、最終的に得られる活性炭内に所定量のカルシウムを含有できるものであればいずれのものであってもよく例えば、炭酸カルシウム、水酸化カルシウム、ケイ酸カルシウム、塩化カルシウム、硫酸カルシウム、硝酸カルシウム、硫酸カルシウム、水酸化カルシウムなどの無機カルシウム化合物、酢酸カルシウム、シュウ酸カルシウムなどの有機カルシウム化合物などがあげられるが、水酸化カルシウム、炭酸カルシウムが好ましく用いられる。また上記カルシウム化合物は粉末、水溶液等いずれの形態で用いられてもよく、炭素質原料と同一に混合できる形態が好ましい。この点で水溶性の

カルシウム化合物であれば炭化する成型時の造粒水等に予め溶解しておくことができ、好ましいものである。しかし一方、成型時には水が少ない方が良く造粒性のカルシウム化合物を微粉砕して用いることも好ましい。

炭素質原料に混合するカルシウム化合物の量は、炭素質原料100重量部に対して、金属として0.2～1.5重量部、より好ましくは0.3～1.0重量部の範囲である。カルシウム化合物の添加量が上記の範囲を超えて、過剰になると活性炭の機械的強度が失われてしまい、過少になるとこの発明の効果が得られない。なお、炭素質原料によっては、もとよりカルシウム化合物を含むものもあるが、量的には、通常金属として0.1重量部以下であって、そのままではこの発明の効果を奏するには充分なものではない。また炭素質原料によっては、ナトリウム、カリウム等を含むものがあるが、そのままこの発明における炭素質原料として使用することができる。

活性炭は炭素質原料を炭化・低圧処理して製造

されるが、通常該炭化の前段で成型工程に行きわたる。従って成型、炭化、低圧の順に工程をすすめる場合、上記のカルシウム化合物は、製造段階であればいずれの工程で添加されてもよく、成型工程で添加されることが好ましい。

この発明において成型方法は、押し出し成型、転動造粒、圧縮成型など当該分野で公知のいずれの方法も用いることができるが、いずれにおいても炭素質原料は、予め微粉砕（例えば200メッシュ通過80%）したものが用いられる。カルシウム化合物は、炭素質原料を微粉砕する際に所定の量投入して混合粉砕することが好ましい。水溶性のカルシウム化合物であれば、造粒水に予め溶解させておいてもよい。

カルシウム化合物を含んだ成型物は、必要に応じて乾燥したあと、常法により200～700℃の温度で炭化工程に行きわたる。この場合炭化における昇温速度あるいは停留時間は用いる炭素質原料によって異なる。

上記炭化工程につづいて常法の賦活工程に行き

れる。該工程に用いる炭素ガスとしては例えば水素、酸素、二酸化炭素、重油、灯油の燃焼ガス等が挙げられる。また炭素炭素としては例えば、800~1200℃の温度で 5~20時間等が挙げられる。900℃前後で水素気置換する方法が一般的である。

以上の工程により得られた活性炭は、必要に応じて洗浄されるが、この発明においては上記置換工程で得られる活性炭は pH が高くフミン質等除去のための吸着作用も望めることができるので、洗浄に付さないほうが好ましい。

以上により、この発明の淨水の高効率用活性炭が得られる。

この発明によれば、フミン質等の吸着に適した細孔構造と密着特性を有した活性炭が得られることとなる。

以下実施例により、この発明を詳細に説明するが、これによりこの発明は限定されるものではない。

(二) 実施例

実施例 1

原料炭： 200メッシュ通過が80%である重油

炭 灰： 炭化物を前記の回転炉を用いて次の条件で炭化した。

炭 活 ガ ス 水素気
炭 活 温 度 900℃
炭化物仕込量 200g
水素気供給量 3.3 g-H₂O/分/200 g-炭化物仕込量
炉 回 転 数 1 rpm.
炭 活 収 率 35±1% (炭化物からの収率)

活性炭： 上記の製造法において水酸化カルシウムの添加量を以下の如く変えることにより、各活性炭 (活性 No. 1~5) をそれぞれ調製した。

活性炭 No.	1	2	3	4	5
水酸化カルシウム 添加量 g	0	0.07	0.57	1.67	1.87

*原料炭100重量部に対するカルシウム化合物の
重量部 (金属換算)

(評価)

フミン酸保存液：

フミン酸 (和光純薬、試薬化学用)。

炭の微粉砕品

カルシウム化合物：水酸化カルシウム

原料炭とカルシウム化合物の混合：

水分含有量5%以下に乾燥した上記の原料炭 (微粉砕品) に水酸化カルシウムを加え、ワーナー型混合機とアトマイザーを用いて充分混合する。

成 型： 水酸化カルシウムを混合した原料炭は、内径40mmの金型を用いて、2~4 t/cm²の圧力をかけて押し出し成型される。押し出し成型によって得られた炭状の成型物は、コールド粉碎机と篩網を用いて 1~20メッシュに整粒する。

炭 化： 前記の 1~20メッシュに整粒された成型物を回転炉 1 rpm で回転している内径150mm、長さ 250mmの円筒状の回転炉内へ入れ、窒素ガスを毎分5 l で通じながら200℃から800℃まで1.1℃/分の割合で昇温して炭化を行った。

0.6gを採り0.1N-NaOH 60mlを加え、逐次冷却しながら、沸とう水浴中で3時間加熱する。冷却後、dil HCl で中和 (pH=7.0) した炭、蒸留水で100mlとし、5000rpmで10分遠心分離する。上澄液を分離し、1.5ml F 次いで0.25ml F で吸引口液をフミン酸保存液とする。

フミン酸試験液：

フミン酸保存液を蒸留水で 100倍に希釈した。フミン酸試験液の紫外吸収光度 ($\lambda = 270\text{nm}$) を測定する (E_{1%}^{1cm} = 1.7)。

吸着処理：

一定量のフミン酸試験液 (50ml) に、一定量 (0.05~0.3g) の活性炭を加え、室温で3時間振とうしたのち、0.45ml F で吸引口液とする。この炭の紫外吸収光度 ($\lambda = 270\text{nm}$) を測定する。

*活性炭は予め、250メッシュ通過100%に微粉砕して乾燥する。

フミン酸吸着量：

無外部吸光度の吸着前後の差に濃度を
割じ、加えた活性炭濃度で除した値をフ
ミン酸吸着量とする。

上記活性炭No. 1～5について、上記の方法に
よって求めたフミン酸吸着等温線を第1図に示す。
第1図から、活性炭No. 1は水酸化カルシウム無添
加、活性炭No. 2は微量添加（いずれも比較例に
相当）であり、フミン酸吸着量は乏しいこと、ま
た、活性炭No. 5はカルシウムを過剰に添加した
もの（比較例に相当）であり、フミン酸吸着は良
好だが、吸着が他に比して著しく劣る（活性炭
No. 5のJIS硬度：85.1%）ことが判明した。

実施例2

カルシウム化合物をそれぞれ炭酸カルシウム、
塩化カルシウムおよび酢酸カルシウムとしたほか
は、実施例1と同様の方法で各活性炭（下記活性
炭No. 6～8）を調製し、それぞれのフミン酸吸
着量を測定して吸着等温線を求めた。この結果を
第2図に示す。

（以下余白）

-11-

上記の成型術を実施例1と同様の方法で、炭化、
賦活化して活性炭No. 9を調製した。

また、上記の成型（造粒）工程において、原料
炭（椰子殻炭微粉砕品）100質量部に対してカル
シウム添加量が金属換算で0.5質量部になるよう
に水酸化カルシウムを加えたほかは、上記と全く
同一の方法で活性炭No. 10を調製した。

上記で得られた活性炭No. 9, 10それぞれに対
して、実施例1と同様の方法でフミン酸溶液吸着
等温線を求めたところ、第3図に示す結果が得ら
れた。同図からカルシウム化合物を含有して成形
された活性炭（No. 10）は、フミン酸吸着力が優
れていることがわかる。

以上の実施例で得られた活性炭No. 1～10につ
いて、平均細孔径を液体窒素を用いるBJD法に
より測定したところ、下記に示す結果を得た。

（以下余白）

-13-

活性炭No.	カルシウム化合物	C. 硬度%
6	炭酸カルシウム	1.0*
7	塩化カルシウム	1.0*
8	酢酸カルシウム	1.0*

*炭酸炭100質量部に対するカルシウム化合物の

重量部（金属換算）

同図中の活性炭No. 1と活性炭No. 4は、実施
例1で調製した活性炭であって、前者はカルシウ
ム化合物無添加、後者は水酸化カルシウムを1.0*
質量部添加した活性炭である。同図から、水酸化
カルシウムの効果は案頭にいずれのカルシウム化
合物を投入して調製した活性炭もカルシウム化合
物を含まない活性炭に比べて、フミン酸吸着力に
優れることがあまらかである。

実施例3

（原料～成型）

椰子殻炭微粉砕（250メッシュ通過：70%）100
質量部に、結晶用パルプ炭酸12重量部、水8重量
部を加えて固分式混和機で30分混和する。混和物
を型製造機で水を結合液として12～16メッシュ
の球状物に造粒し、乾燥する。

-12-

単位（人）

活性炭No.	平均細孔径	活性炭No.	平均細孔径
1	13.1	2	20.1
3	22.7	4	25.2
5	26.4	6	24.8
7	23.2	8	21.6
9	13.1	10	22.4

上記結果から、カルシウムを所定範囲を含有す
るこの発明の活性炭（No. 2, 3, 6～8, 10）は、細
孔径が大きく開孔されており、大きい分子を吸着
するのに適していることが分かる。

また発明者によれば、この発明の活性炭表面
でカルシウムによるフミン質の凝集作用が生ずる
という知見が初めて得られている。これは、フミ
ン質がカルシウムにより凝集することは従来から
知られているが、カルシウムを含有することで活
性炭の表面特性が何等かの改質を受けたものと考
えられる。

（ホ）発明の効果

この発明によれば、従来のものに比べてフミン
質等の吸着に適した細孔構造と表面特性とを有す

-14-

る活性炭を得ることができる。さらにフミン質等に対する吸着力が従来のものに比べて数100%に達する活性炭で、浄水の高処理用として最適な活性炭を提供することかできる。

4. 図面の簡単な説明

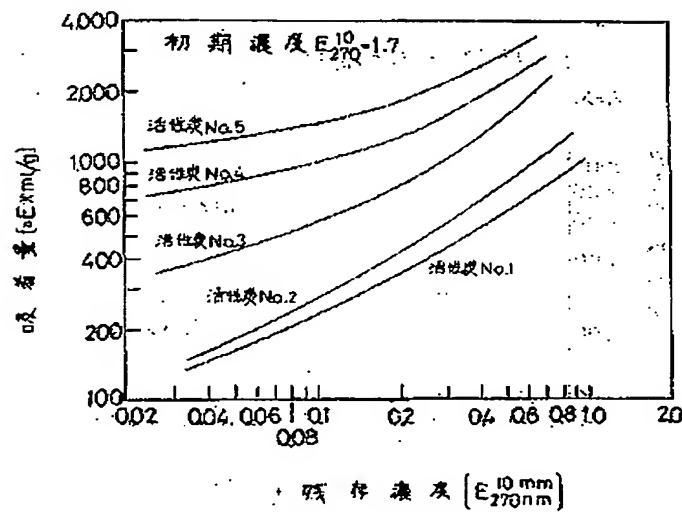
第1図はカルシウム含量が異なるこの発明の活性炭のフミン酸溶液吸着等温線を比較例と共に示すグラフ図、第2図はカルシウム化合物が異なるこの発明の活性炭のフミン酸溶液吸着等温線を比較例と共に示すグラフ図、第3図は原料炭が異なるこの発明の活性炭のフミン酸溶液吸着等温線を比較例と共に示すグラフ図である。

代理人 井野子 野河 信太郎

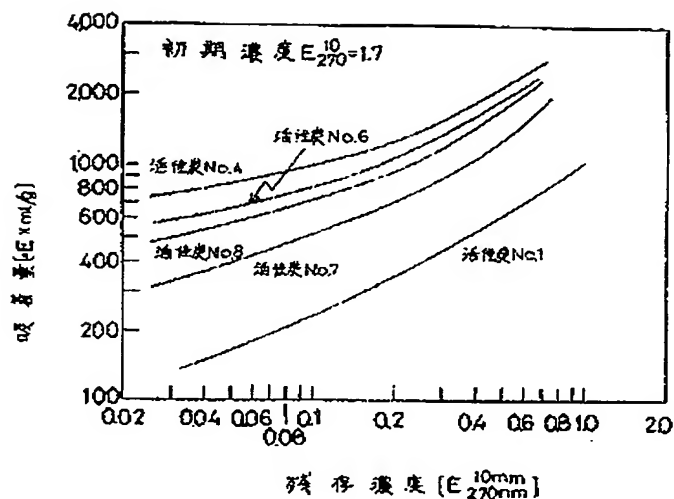


-16-

第 1 図



第 2 圖



第 3 圖

